

Marine coating and certain new terpolymers for use therein

Patent number: FR2557585
Publication date: 1985-07-05
Inventor: SGHIBARTZ CHRISTIAN MARIUS
Applicant: JOTUN AS (NO)
Classification:
- international: C09D5/16; C09D3/80; C08F220/12; C08F220/28;
C08F230/04
- european: C08F220/28; C09D5/16H3E; C09D133/06B;
C09D133/14
Application number: FR19840019796 19841226
Priority number(s): NO19840000005 19840102

Also published as:

-  NL8403867 (A)
-  JP60158211 (A)
-  GB2152947 (A)
-  ES8607995 (A)
-  DE3446971 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for FR2557585

Abstract of corresponding document: **GB2152947**

Marine coating comprising a film-forming acrylic polymer, characterised in that the acrylic polymer comprises units of the following monomers: is disclosed. Acrylic terpolymers comprising units of the following monomers: 3. triorganotin methacrylates or acrylates, are also disclosed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 557 585

(21) N° d'enregistrement national :

84 19796

(51) Int Cl⁴ : C 09 D 5/16, 3/80; C 08 F 220/12, 220/28,
230/04.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26 décembre 1984.

(71) Demandeur(s) : JOTUN A/S. — NO.

(30) Priorité : NO, 2 janvier 1984, n° 84.00005.

(72) Inventeur(s) : Christian Marius Sghibartz.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 5 juillet 1985.

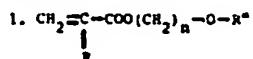
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

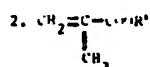
(74) Mandataire(s) : Jacques Lachassagne.

(54) Peintures sous-marines ainsi que nouveaux tripolymères rentrant dans leur composition.

(57) L'invention concerne de nouvelles peintures sous-marines
comprenant un polymère acrylique formant film, dans les-
quelles le polymère acrylique est constitué à partir des mono-
mers suivants :



R = H ou CH_3 , R² = CH_3 ou C_2H_5 , n = 1 ou 2



R⁴ = alcoyle de C₁ à C₄ et, éventuellement

3. Un ou plusieurs acrylates ou méthacrylates triorganostan-
niques.

L'invention concerne, également, les nouveaux tripolymères
rentrant dans la composition de ces peintures.

FR 2 557 585 - A1

La présente invention concerne de nouvelles peintures sous-marines ainsi que de nouveaux tripolymères qui en sont des constituants utiles.

On connaît déjà des peintures sous-marines, dans lesquelles un des composants essentiels est un copolymère contenant, d'une part, des acrylates et des méthacrylates d'alcoyle et, d'autre part, des esters triorganostanniques des acides acrylique et méthacrylique. Les acrylates et méthacrylates d'alcoyle confèrent la dureté au film obtenu lorsqu'on applique la peinture sous-marine sur un substrat tandis que les esters triorganostanniques lui confèrent, d'une part, son activité pesticide et, d'autre part, un caractère auto-nettoyant. Pendant la durée d'emploi de la peinture sous-marine, les esters triorganostanniques désorbent du polymère par hydrolyse et/ou échange ionique, ce grâce à quoi le film de peinture sous-marine présente l'action pesticide désirée. La désorption des esters triorganostanniques amène une dégradation du film de peinture sous-marine tout en apportant un effet auto-nettoyant.

Donc, pour obtenir un effet auto-nettoyant satisfaisant, une certaine quantité d'esters triorganostanniques doit être présente dans le copolymère utilisé dans la peinture sous-marine puisque cet effet auto-nettoyant est une conséquence de la désorption de ces produits. Par contre, il est aussi souhaitable de maintenir la quantité d'esters triorganostanniques aussi basse que

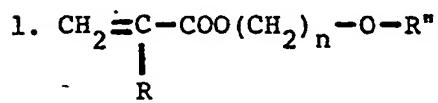
- 2 -

possible, sous réserve que les effets pesticide et auto-nettoyant soient obtenus car les monomères triorganostanniques sont assez coûteux et abaissent la dureté du copolymère.

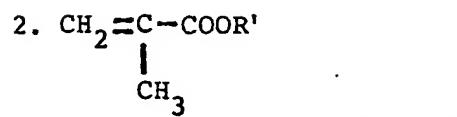
5 On connaît déjà des copolymères de ce type notamment par le brevet français No. 2.266.733.

Dans la demande de brevet européen No. 51930, on suggère de remplacer, en partie ou en totalité, la fraction d'esters triorganostanniques par de l'acrylate de méthyle et/ou de l'acrylate d'éthyle. La peinture sous-marine peut également contenir certains pesticides additionnels surtout dans le cas où le copolymère ne renferme pas d'esters triorganostanniques. Les acrylates de méthyle ou d'éthyle indiqués plus haut seront, dans une certaine mesure, 10 hydrolysés par l'eau et conféreront à la couche finale un certain effet auto-nettoyant. Cependant, en raison de la très 15 faible vitesse d'hydrolyse du copolymère résultant, l'effet auto-nettoyant ne sera pas entièrement satisfaisant.

C'est pour cela que selon la présente invention, on 20 propose une peinture sous-marine qui, outre les constituants usuels des peintures : pigments, colorants, solvants et autres produits courants, contient un copolymère obtenu par condensation des monomères suivants :



25 et $\text{R} = \text{H ou CH}_3, \text{R}'' = \text{CH}_3 \text{ ou C}_2\text{H}_5, n = 1 \text{ ou } 2,$



$\text{R}' = \text{alcoyle de C}_1 \text{ à C}_4$

Dans un tel copolymère, le monomère No. 1 est facilement hydrolysé pour conduire à des groupements carboxyl libres, ce qui donne, donc, un polymère à dégradation progressive présentant des caractéristiques auto-nettoyantes.

5 Le monomère No. 2 apporte, de son côté, une dureté suffisante au film de peinture.

Le copolymère utilisé comme ingrédient dans des peintures sous-marines selon la présente invention contient de 15 à 80 %, en poids, du monomère No. 1 associé à 85 à 20 %, en 10 poids, du monomère No. 2.

Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, on choisit, comme monomère No. 1, l'acrylate de méthoxy-2 éthyle associé au méthacrylate de méthyle comme monomère No. 2.

15 Ainsi que cela a été indiqué plus haut, une peinture sous-marine qui comprend un copolymère constitué à base des deux monomères No. 1 et 2, peut également inclure un composant pesticide en quantité appropriée pour obtenir l'effet pesticide désiré, comme par exemple l'oxyde cuivreux, les 20 dithiocarbamates ainsi que les composés triorganostanniques déjà connus dans ce domaine.

En plus des deux types de monomères décrits plus haut, les copolymères utilisés dans les peintures sous-marines selon la présente invention peuvent également contenir une certaine 25 quantité d'acrylates et de méthacrylates triorganostanniques. Des exemples de tels monomères triorganostanniques sont l'acrylate et le méthacrylate de tributyle-étain, l'acrylate et le méthacrylate de tripropyle-étain ainsi que l'acrylate et le méthacrylate de triphényle-étain. Les monomères 30 triorganostanniques peuvent constituer jusqu'à 60 % mais, de préférence, de 1 à 55 %, en poids, du nouveau copolymère

(tripolymère). Le monomère No. 1 est alors normalement présent à des quantités comprises entre 1 et 80 % en poids, de préférence 5 à 40 %, et le monomère No. 2 peut être présent à des quantités comprises entre 20 et 85 % en poids et, de 5 préférence, comprises entre 20 et 70 %.

De tels tripolymères sont nouveaux et rentrent également dans le cadre de la présente invention.

Pour l'obtention des copolymères contenant les monomères No. 1 et 2, on fait appel aux techniques usuelles de 10 polymérisation, appliquées aux monomères appropriés, en utilisant les initiateurs convenables et les conditions de polymérisation adaptées aux produits employés. Lorsqu'on désire préparer un polymère qui contienne, en plus, des fractions d'acrylates ou de méthacrylates triorganostanniques 15 (c'est-à-dire un tripolymère), ceci peut être obtenu, soit en polymérisant les monomères No. 1 et 2 avec le monomère acrylate ou méthacrylate triorganostannique désiré, soit en polymérisant les monomères No. 1 et 2 avec l'acide acrylique 20 ou l'acide méthacrylique, ce qui conduit à un copolymère présentant des groupements carboxyl libres qui sont ensuite estérifiés par des groupements triorganostanniques selon les méthodes usuelles.

L'invention sera, d'ailleurs, mieux comprise grâce à la description des exemples qui suivent :

25 Exemple 1

Dans 750 g de xylène, on dissous 300 g (3 moles) de méthacrylate de méthyle et 200 g (1,54 moles) d'acrylate de méthoxy-2 éthyle. On ajoute ensuite 4 g (0,024 mole) 30 d'azobisisobutyronitrile puis la solution est portée à 75°C sous agitation et sous circulation d'azote.

- 5 -

La polymérisation est conduite à la température indiquée ci-dessus pendant 5 heures et sa progression est contrôlée par la variation de l'indice de réfraction.

Enfin, on porte le mélange à 100°C pendant 30 minutes
5 afin de détruire l'activité résiduelle de l'initiateur.

On obtient ainsi une solution de copolymère de méthacrylate de méthyle/acrylate de méthoxy-2 éthyle (60/40 en poids).

Exemple 2

10 Dans 750 g de xylène, on dissous 150 g (0,4 mole) de méthacrylate de tributyle-étain, 250 g (2,5 moles) de méthacrylate de méthyle et 100 g (0,77 mole) d'acrylate de méthoxy-2 éthyle.

15 On ajoute, ensuite, progressivement 4 g (0.02 mole) d'azobisisobutyronitrile et l'on conduit la polymérisation comme indiqué dans l'exemple 1.

On obtient, ainsi, une solution de tripolymère de méthacrylate de tributyle-étain / méthacrylate de méthyle / acrylate de méthoxy-2 éthyle (30/50/20 en poids).

20 Exemple 3

Dans 750 g de xylène, on dissous 275 g (0.73 mole) de méthacrylate de tributyle-étain ; on ajoute 210 g (2.1 moles) de méthacrylate de méthyle et 15 g (0.12 mole) d'acrylate de méthoxy-2 éthyle.

25 On ajoute, ensuite, progressivement 4 g (0.02 mole) d'azobisisobutyronitrile et on conduit la polymérisation de la même façon que dans l'exemple 1.

- 6 -

On obtient ainsi une solution de tripolymère de méthacrylate tributyle-étain / méthacrylate de méthyle / acrylate de méthoxy-2 éthyle (55/42/3 en poids).

Exemple 4

5 On soumet à malaxage, pendant environ 12 heures, 409,2 g de la solution du copolymère de l'exemple 1, 365,4 g d'oxyde cuivreux, 151,2 g d'oxyde de zinc, 4 g d'une argile colloïdale connue sous l'appellation Aerosil (marque déposée appartenant à DEGUSSA), 8 g d'un agent épaississant connu sous 10 l'appellation Bentone (marque déposée appartenant à BENTONE-WERKEN), 4,8 g d'alcool dénaturé et 57,4 g de xylène.

On a, ainsi, préparé une peinture dans laquelle les proportions oxyde cuivreux / oxyde de zinc sont 70/30, en volumes.

15 Exemple 5

On soumet à malaxage, pendant 12 heures, 409,2 g de la solution du tripolymère de l'exemple 2, 365,4 g d'oxyde cuivreux, 151,2 g d'oxyde de zinc, 4 g d'Aerosil, 8 g de Bentone, 4,8 g d'alcool dénaturé et 57,4 g de xylène.

20 Cette préparation donne une peinture dans laquelle les proportions oxyde cuivreux / oxyde de zinc sont 70/30, en volumes.

Exemple 6

25 On procède comme dans l'exemple 4 à cela près que l'on remplace le polymère de l'exemple 1 par celui de l'exemple 3.

Les peintures décrites dans les exemples 4, 5 et 6 ont été testées pour vérifier l'effet auto-nettoyant en utilisant

- 7 -

un rotor dont la vitesse périphérique était de 17 noeuds (ce qui correspond, à peu près, à 31 km/h), tournant dans l'eau de mer à une température moyenne de 23°C.

5 Cet essai a été fait par comparaison avec une peinture commercialisée, contenant un polymère organostannique, et connue pour ses résultats auto-nettoyants satisfaisants (identifiée par X dans le tableau ci-après).

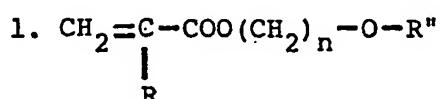
10 Cet essai a été effectué pendant une durée de 90 jours et l'épaisseur du film de peinture déterminée par induction électromagnétique.

Les résultats de ce test sont portés dans le tableau ci-dessous.

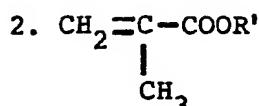
Peinture	Taux de nettoyage ($\mu\text{m}/\text{année}$)
X	60
Exemple 4	52
Exemple 5	72
Exemple 6	80

REVENDICATIONS

1°) Peintures sous-marines comprenant un polymère acrylique formant film, caractérisées en ce que ce polymère acrylique est constitué à partir des monomères suivants :



et



R' = alcoyle de C₁ à C₄

2°) Peintures sous-marines selon la revendication 1,
10 caractérisées en ce que le monomère No. 1 est l'acrylate de méthoxy-2 éthyle et le monomère No. 2 le méthacrylate de méthyle.

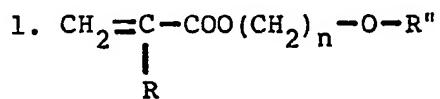
3°) Peintures sous-marines selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que le polymère acrylique comprend 15 à 80 % en poids du monomère No. 1 et 85 à 20 % en poids du monomère No. 2.

4°) Peintures sous-marines selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le polymère acrylique comprend, en outre, un ou plusieurs méthacrylates ou acrylates triorganostanniques.

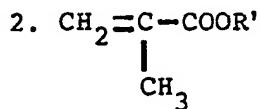
5°) Peintures sous-marines selon la revendication 4, caractérisées en ce que le polymère acrylique contient de l'acrylate ou du méthacrylate de tributyle-étain ou un mélange des deux.

5 6°) Peintures sous-marines selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisées en ce que le polymère acrylique comprend jusqu'à 60 % en poids du méthacrylate ou de l'acrylate triorganostanniques.

10 7°) Nouveau tripolymère acrylique, caractérisé en ce qu'il est constitué par les monomères suivants :



$\text{R} = \text{H ou CH}_3, \text{ R}'' = \text{CH}_3 \text{ ou C}_2\text{H}_5, n = 1 \text{ ou } 2$



$\text{R}' = \text{alcoyle de C}_1 \text{ à C}_4, \text{ et}$

15 3. méthacrylates ou acrylates triorganostanniques.

8°) Tripolymère acrylique selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend comme monomère No. 1 de l'acrylate de méthoxy-2 éthyle, comme monomère No. 2 du méthacrylate de méthyle et comme monomère No. 3 du méthacrylate de tributyle-étain.

9°) Tripolymère acrylique selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il contient, en poids, de 1 à 80 % du monomère No. 1, de 85 à 20 % en poids du monomère No. 2 et d'un maximum de 60 % du monomère No. 3.

- 10 -

10°) Tripolymère acrylique selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il contient, en poids, de 5 à 40 % du monomère No. 1, de 70 à 20 % du monomère No. 2 et de 1 à 55 % du monomère No. 3.